

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-170483

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl.

B01J 23/02

B01D 53/94

B01J 23/72

(21)Application number : 11-358265

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 17.12.1999

(72)Inventor : SHOJI TORU
SASAKI MASAHIRO

(54) COMBUSTION CATALYST FOR TREATING DIESEL EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for treating diesel exhaust gas which has sufficient activity and burns carbon fine particles even at a comparatively low temperature of $\leq 500^{\circ}\text{C}$.

SOLUTION: This invention relates to a combustion catalyst for treating the diesel exhaust gas to burn and remove the carbon fine particles in the diesel exhaust gas. The combustion catalyst is composed of catalyst particles consisting of an oxide of an alkali metal or an alkali earth metal and oxide based ceramic particles supporting the catalyst particles. Potassium oxide is preferable as the catalyst particle. Another form of this invention is the combustion catalyst composed of the catalyst particles consisting of oxide containing at least one metallic element among copper and aluminum and oxide based ceramic particles supporting the catalyst particles. Copper - alumina is preferable as the catalyst particle of this case. Silica - zirconia is preferable as the oxide ceramic particle in both cases.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-170483
(P2001-170483A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001. 6. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
B 0 1 J 23/02	Z A B	B 0 1 J 23/02	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		23/72	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/72		B 0 1 D 53/36	1 0 4 B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-358265

(22) 出願日 平成11年12月17日 (1999. 12. 17)

(71) 出願人 00021/228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72) 発明者 庄司 亨

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 佐々木 雅宏

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(74) 代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒

(57) 【要約】

【解決課題】 500℃以下の比較的低温においても十分な活性を有し、炭素微粒子を燃焼させるディーゼル排ガス処理用の触媒を提供すること。

【解決手段】 本発明は、ディーゼル排ガス中の炭素微粒子を燃焼除去するためのディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒であって、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物よりなる触媒粒子と、該触媒粒子を支持する酸化物系セラミック粒子とからなるディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒である。この触媒粒子としては、酸化カリウムが好ましい。また、本発明のもう一つの形態は、銅又はアルミニウムの少なくともいずれかの金属元素を含む酸化物よりなる触媒粒子と、該触媒粒子を支持する酸化物系セラミック粒子とからなるディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒である。この場合の触媒粒子としては、銅-アルミナが好ましい。そして、いずれの場合も酸化物セラミック粒子としては、シリカ-ジルコニアが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ディーゼル排ガス中の炭素微粒子を燃焼除去するためのディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒であって、

アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物よりなる触媒粒子と、該触媒粒子を支持する酸化物系セラミック粒子とからなるディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。

【請求項2】触媒粒子は、酸化カリウムである請求項1記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。

【請求項3】ディーゼル排ガス中の炭素微粒子を燃焼除去するためのディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒であって、

銅又はアルミニウムの少なくともいずれかの金属元素を含む酸化物よりなる触媒粒子と、該触媒粒子を支持する酸化物系セラミック粒子とからなるディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。

【請求項4】触媒粒子は、銅-アルミナである請求項1記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。

【請求項5】酸化物系セラミックは、シリカ-ジルコニアである請求項1～請求項4記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼル排ガス処理用の触媒に関する。詳しくはディーゼル排ガスに含有される粒子状浮遊物、特に炭素微粒子を比較的低温で燃焼除去可能な触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンより排出される排ガスは、NO_xのようなガス状物質に加えて、固体又は液体の粒子状浮遊物が含有されている。この粒子状浮遊物は、主に固体の炭素粒子と、固体又は液体の不燃炭化水素系燃料粒子と、燃料中に含有されている硫黄が燃焼することにより発生する二酸化硫黄を主成分とした硫化物とにより構成されている。

【0003】この粒子状浮遊物は、その粒径が極めて細かいため固体状であっても大気中に浮遊しやすく、人体へ取り込まれやすいという問題がある。また、排気ガス中のNO_x濃度については、ディーゼルエンジンの設計変更によってある程度低減できるのに対し、粒子状浮遊物についてはディーゼルエンジンの設計変更では十分な低減効果が得られず、排ガス中からの除去によらざるを得ない。

【0004】ディーゼル排ガスからの粒子状浮遊物の除去については、排気系にフィルターを設置し、このフィルターを電気ヒーターで加熱することでフィルターに捕集された粒子状浮遊物を燃焼させる方法があるが、この方法では絶えずフィルターを高温に保持する必要があることから電力コストの上昇を招く。そこで、粒子状浮遊物の燃焼効率を高めるために燃焼触媒を利用するのが一

般的となっている。

【0005】従来から開示されている、ディーゼルエンジン排気ガス処理用の燃焼触媒としては、触媒金属として、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属又はこれら貴金属の酸化物を活性成分とした触媒や、更に他の触媒活性を有する金属を酸化物系セラミック粒子に支持させたものが用いられている。

【0006】ところで、ディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒にはガス中の粒子を効率良く燃焼させることが求められるが、これに加え活性温度が低いことも求められる。というのも、炭素微粒子と共にディーゼル排ガス中に含まれる二硫化硫黄は燃焼工程において三酸化硫黄、硫酸ミストへと転化する。そして、この二硫化硫黄の三酸化硫黄等への転化率は、500℃以上の高温域において急激に上昇するからである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のディーゼル排ガス浄化用の触媒はその活性温度が500℃以上であり、目的とする粒子の燃焼を生じさせた場合、上記した二酸化硫黄の三酸化硫黄への転化を抑制することができない。一方、従来の触媒においては、反応温度を500℃以下に設定した場合、十分な活性が得られず、粒子を効率的に燃焼除去することができない。

【0008】本発明は以上のような背景のもとなされたものであり、500℃以下の比較的低温においても十分な活性を有するディーゼル排ガス処理用の触媒を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ディーゼル排ガス中の浮遊状粒子に対して活性を有すると思われる種々の金属又は金属酸化物について鋭意研究を行った結果、以下の2つの燃焼触媒を完成させるに至った。

【0010】本願の第1の発明は、ディーゼル排ガス中の炭素微粒子を燃焼除去するためのディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒であって、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物よりなる触媒粒子と、該触媒粒子を支持する酸化物系セラミック粒子とからなるディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒である。

【0011】ここで、アルカリ金属とは、周期律表第Ⅰ族に属するリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムの6元素をいう。また、アルカリ土類金属とは、周期律表第Ⅱ族の元素のうち、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムをいう。そして、これらのうち、本発明の触媒粒子をして特に好ましいものとしては、請求項2記載のようにアルカリ金属であるカリウムの酸化物であり、この請求項2記載の触媒は500℃以下の比較的低温においても、高効率で炭素微粒子を燃焼させることができる。

【0012】本願の第2の発明は、ディーゼル排ガス中

の炭素微粒子を燃焼除去するためのディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒であって、銅又はアルミニウムの少なくともいずれかの金属元素を含む酸化物よりなる触媒粒子と、該触媒粒子を支持する酸化物系セラミック粒子とからなるディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒である。

【0013】ここで、「銅又はアルミニウムの少なくともいずれかの金属元素を含む酸化物」としたのは、触媒粒子として酸化銅、酸化アルミニウムの少なくともいずれか一方を含むものに加えて、銅とアルミニウムとが複合酸化物(CuAlO)を形成している場合を含めることを意図したものである。そして、請求項3に記載の銅-アルミナを触媒粒子とした触媒は、特に、優れた効果があることが本発明者らの検討から明らかになっている。

【0014】また、請求項1～請求項4に記載において、触媒粒子と共に本発明の触媒を構成する酸化物系セラミック粒子は、それ自体の触媒作用は小さいがその表面に無数の触媒粒子を支持させ、触媒粒子の有効表面積を大きくすることで触媒の活性を高めるために用いられるものである。この酸化物系セラミックとしては、シリカ、チタニア、ジルコニア等を用いることができる。そして、触媒性能の関係から、上記触媒粒子との整合性が最も良いのは、請求項5記載のように、シリカ-ジルコニア(Si-ZrO_2)である。

【0015】尚、酸化物系セラミック粒子に支持させる触媒粒子の量は、酸化物系セラミック粒子を基準として、1.0～30% (重量比) の範囲とするのが好ましい。1.0%以下の触媒量では十分な活性がえられないからである。また、30%以上添加しても添加量以上の活性は得られないからである。

【0016】本発明に係る燃焼触媒は、いずれも簡易な方法で製造できる。目的とする金属の塩(硝酸塩、硫酸塩等)の水溶液に、酸化物系セラミック粉を浸漬するか、酸化物系セラミック粉に前記水溶液を滴定することで、酸化物系セラミック粉に溶液を含浸させ、セラミック粉の表面に金属塩を付着させた後、乾燥させ、更に熱処理することで表面に酸化物触媒が支持された触媒とすることができる。また、請求項4に記載の触媒の複合酸化物を支持させる場合においては、各々の金属塩を含有する溶液をセラミック粉に含浸させて熱処理をする。

【0017】また、本発明の燃焼触媒は、実際の使用に際して粉末状態の触媒を容器に充填し、これに排ガスを通過させるようにしても良いが、適当な担体(セラミックハニカム、メタルハニカム等の構造体)に担持させて用いることもできる。この際の本発明に係る触媒の実施の態様としては、上記方法で製造した触媒を含有するスラリーを製造し、これに担体を浸漬して担体表面に触媒層を形成させても良い。また、まず担体を、酸化物系セラミックを含有するスラリーに浸漬して担体表面にセラミック層を形成させ、更にこれを触媒とする金属の金属塩水溶液中に浸漬してセラミック層に触媒粒子を付着さ

せて触媒層を形成させることによっても可能となる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適と思われる実施の形態について説明する。

【0019】第1実施形態：15.38mol%の硝酸カリウム(KNO_3)溶液を3.0gの Si-ZrO_2 粉末に滴下し Si-ZrO_2 粉末に溶液を含浸させ乾燥させた後、この粉末を、500℃で1時間焼成することで表面に酸化カリウムが担持された燃焼触媒を得た。

【0020】そして、本実施形態に係る燃焼触媒と炭素微粉末とを混合した混合粉を加熱し炭素微粉末を燃焼させ、炭素微粉末の燃焼性能を検討した。燃焼性能の検討は、TGA-DTA法(熱質量一差熱分析)により行った。試験にあたっては、最終加熱温度を450℃とし、加熱開始から450℃到達後の所定時間までの混合粉の質量変化を追跡すると共に、発生する熱流束を測定した。

【0021】図1は、第1実施形態に係る燃焼触媒の炭素微粉末燃焼試験の結果を示す。図1では、縦軸に加熱温度と質量の減少率と熱流束をとり、横軸に加熱時間をとっている。この図1より、本実施形態に係る燃焼触媒は450℃近傍において急激な質量減及び発熱が生じており、炭素微粒子の燃焼が生じていることがわかる。

【0022】第2実施形態：本実施形態では、銅アルミナを触媒粒子とした燃焼触媒を製造しその性能を確認した。15.38mol%の硝酸銅水溶液及び15.38mol%の硝酸アルミニウム水溶液を3.0gの Si-ZrO_2 粉末に滴下し Si-ZrO_2 粉末に溶液を含浸させた後、第1実施形態と同様熱処理をすることで触媒を製造した。

【0023】次に、第1実施形態と同様、TGA-DTAにより炭素微粉末燃焼試験をおこなった。その結果を図2に示す。図2から、本実施形態の触媒においても450℃前後の温度において炭素微粉末の高い質量減、即ち炭素微粉末の燃焼が生じていることが確認された。

【0024】比較例1：本実施形態に係る触媒の燃焼性能を確認すべく、比較例として、白金粒子が担持された燃焼触媒を製造した。白金濃度が8.476重量%のジニトロアンミン白金溶液を3.0gの Si-ZrO_2 粉末に滴下した後、第1実施形態と同様、熱処理をすることで触媒を製造した。

【0025】そして、第1実施形態と同様、燃焼触媒と炭素微粉末とを混合した混合粉を加熱し炭素微粉末を燃焼させ、燃焼後の混合粉の質量減をTGA-DTAにより行い、上記実施形態の試験結果と比較した。

【0026】図3は、その結果を示すが、この比較例1の燃焼触媒においても炭素微粒子の燃焼が生じていることがわかるが、その質量減は第1、第2実施形態のものよりも低く、この温度における燃焼効率が本実施形態の触媒よりも低いことが確認された。

【0027】比較例2：第2の比較例として、触媒粒子として白金とパラジウムの2つの触媒成分をSi-ZrO₂粉末に支持させた燃焼触媒を製造し、その性質を確認した。この白金-パラジウム触媒は、8.476重量%のジニトロアンミン白金溶液と8.0%のジニトロアンミンパラジウム溶液との混合溶液を3.0gのSi-ZrO₂粉末に滴下した後、乾燥、熱処理することで製造した。

【0028】そして、この比較例の触媒と炭素微粉末とを混合した混合粉を加熱し炭素微粉末を燃焼させ、燃焼後の混合粉の質量減をTGA-DTAにより行い、上記実施形態の試験結果と比較した。

【0029】図4は、その結果を示すが、この比較例2の燃焼触媒においても炭素微粒子の燃焼が生じていることがわかるが、その質量減は第1、第2実施形態のものよりもやはり低く、この温度においての燃焼効率が本実施形態の触媒よりも低いことが確認された。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係るディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒は十分な活性を有し、ディーゼル排ガス中の粒子状浮遊物を効率良く燃焼除去することができる。また、この燃焼反応は比較的低温で生じさせることができることから、排ガス中の二酸化硫黄の酸化を極力低減させることができる。

【図面の簡単な説明】

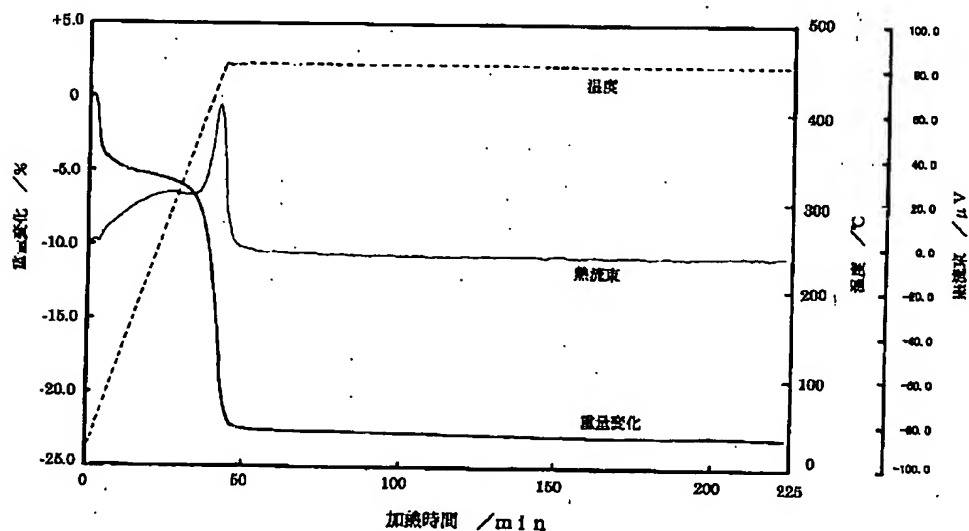
【図1】第1実施形態に係る燃焼触媒の炭素微粒子燃焼試験の結果を示すグラフ。

【図2】第2実施形態に係る燃焼触媒の炭素微粒子燃焼試験の結果を示すグラフ。

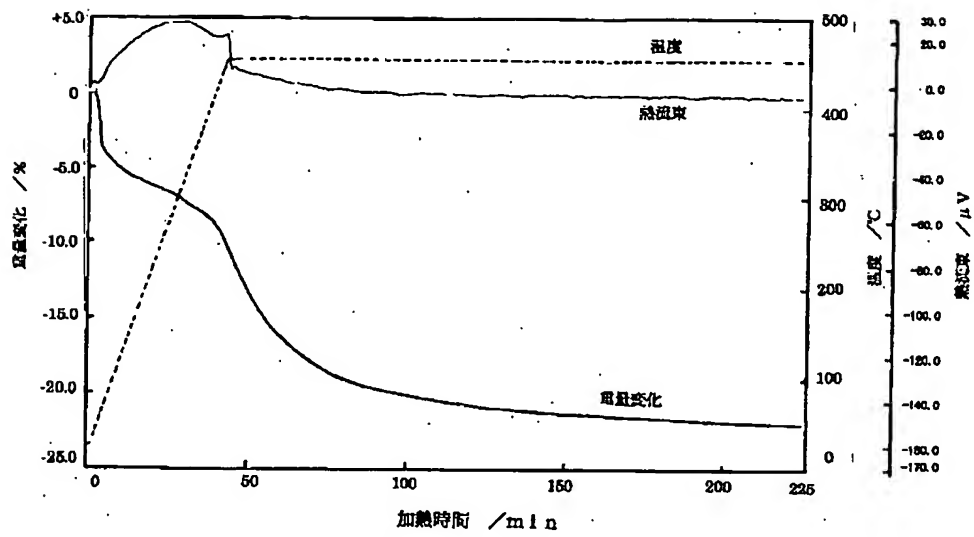
【図3】比較例1に係る燃焼触媒の炭素微粒子燃焼試験の結果を示すグラフ。

【図4】比較例2に係る燃焼触媒の炭素微粒子燃焼試験の結果を示すグラフ。

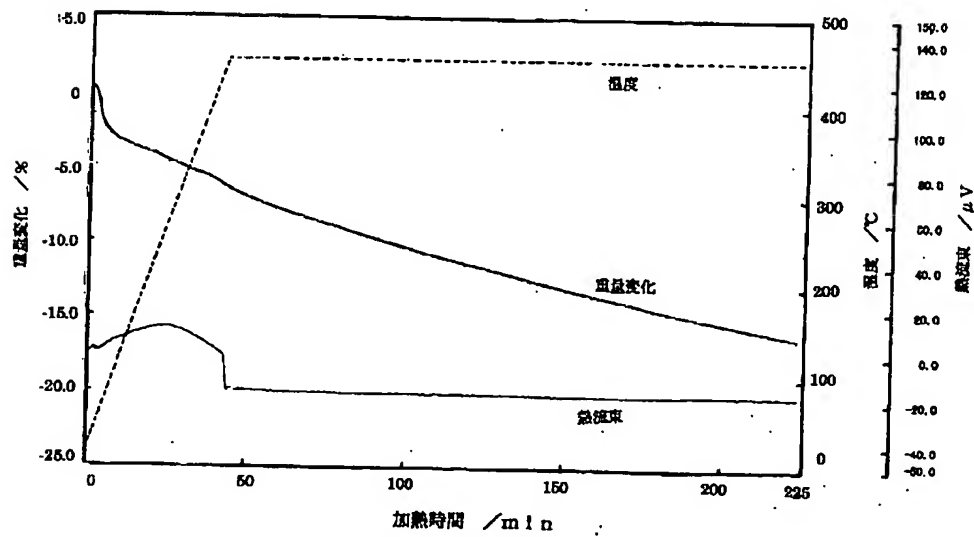
【図1】



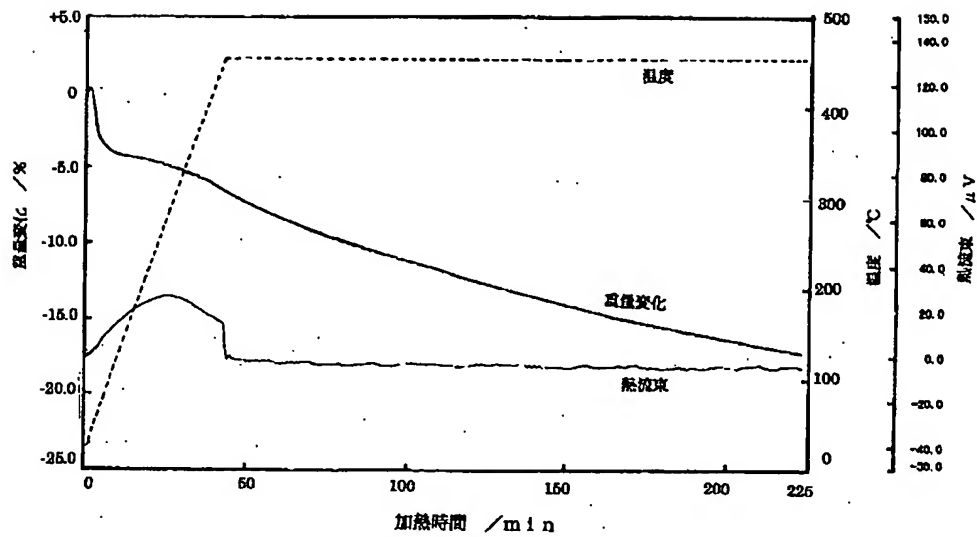
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D048 AA14 AA18 AB01 BA01Y
 BA02Y BA03X BA03Y BA06X
 BA06Y BA07Y BA08X BA08Y
 BA14Y BA15Y BA35X BA35Y
 BA42X BA42Y BB01 BB02
 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
 BA02A BA02B BA05A BA05B
 BB06A BB06B BC01A BC03A
 BC08A BC16A BC16B BC31A
 BC31B CA03 CA07 CA18
 DA06 EA02Y EA18